



TITLE:

水の集団運動と揺らぎ(特別寄稿)

AUTHOR(S):

大峰, 巖

CITATION:

大峰, 巖. 水の集団運動と揺らぎ(特別寄稿). 物性研究 1991, 56(3): 269-282

ISSUE DATE:

1991-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94565>

RIGHT:

特別寄稿

水の集団運動と揺らぎ*

分子科学研究所* 大峰 巖

(1991年2月4日受理)

水は地球上で最も多量に存在する溶液であり、多くの特異的な性質を持っている。水は4℃で密度が最大となり、それから冷やしても暖めても体積が増加する。凍ると体積が10%膨張して水に浮かぶようになる。一般に液体は圧力を加えると固体になるが、水は逆で、氷に圧力を加えると液体の水になる。また比熱容量や表面張力もほかの液体に比べて大きい事など、我々は日常的に水の特異性に接している[1]。水はまた溶媒として最も一般的に用いられているが、その反応に及ぼす電子論的、動力学的効果は非常に大きい。例えば水の中での光励起状態の分子のエネルギー緩和の速度はアルゴン中よりも約2桁速いことが知られている。これら水のマクロレベル、ミクロレベルでの特徴は水分子間の相互作用、いわゆる水素結合の形態(凝集力、方向性、結合の組み替え、分極性)に依っている。ここでは、水素結合構造の時間変化の様相を示し、それに伴う集団運動とエネルギー揺らぎについての解析を行う。又この水の揺らぎが化学反応のダイナミックスに及ぼす影響について言及する。

水素結合： 水分子間の水素結合は、各水分子中で電気陰性度の違いによって水素原子が少しプラスに、酸素原子が少しマイナスに帯電している事によって起こる。水分子の酸素原子がほかの水分子の水素原子とクーロン相互作用し、且つ近距離ではパウリ排他による斥力が働くのである距離で安定点を持つ(1水素結合当たり約5 kcal/moleの安定化)。このとき酸素原子の非共有性電子対(lone pair)の方向に水素原子が配位するので水素結合には方向性がある。1水分子当たり、二つの非共有性電子対と二つの水素原子があり、1水分子にたいして四つの水分子が水素結合をつくる事が出来る。低温では水素結合の方向性のために、隙間の

* 444、愛知県岡崎市明大寺町西郷中

*本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

多い氷の構造（例えば、六方晶形の氷Ⅰ）ができる。一般に強い方向性及び結合性を持つ液体では、凍ると体積が増加する。温度が上がり、氷が水になるとき、系は80cal/g、即ち1.4kcal/mol、の潜熱を吸収し水素結合の十数%が切断し（即ちフラストレーションが生じ）構造が乱れる。この乱れに依って生じた構造は様々であり、系はそれら水素結合の基本構造を渡り歩く。

液体の基本的構造： 水及び一般の液体の運動に関するポテンシャル・エネルギー面は、無数の窪（くぼ）み（potential-wells）の群によって構成される。各々の窪みはその最低エネルギー点によって代表される。この最低エネルギー点における結合構造を基本的構造（Inherent-Structure）[2]と呼び以下では Q_i を用いて表す。系の運動のトラジェクトリー[3]に沿った基本的構造 Q_1, Q_2, Q_3, \dots （図1参照）はそのトラジェクトリーを逐次Steep-Descent法に依ってQuenchingし求められる[3]。系は $Q_i - Q_{i+1}$ 間を渡り歩くと同時に各 Q_i の中で振動運動をする。この基本的構造変化と振動的構造変化の繰り返しが液体の運動である。

水の基本的構造の変化： 水の基本的構造の変化 $Q_i - Q_{i+1}$ を調べて見ると、空間に局在した集団的運動が起きている事が分かる[4]。図2には水分子216個の系でのある基本構造変化に伴う水分子の変位の様子を示してあるが、右上部分の約30の分子が集団的に動いている。この分子運動の集団性を見る良い指標は次の様なMoment-Ratioである[3]、

$$\xi = \frac{\langle \Delta R^4 \rangle}{\langle \Delta R^2 \rangle \langle \Delta R^2 \rangle}$$

ここで ΔR は各水分子の変位の大きさ

Two dimensional potential energy surface

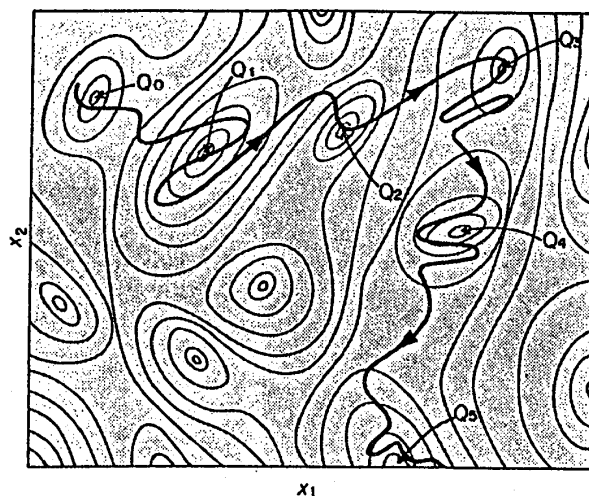


図1：2次元の水のポテンシャル・エネルギー面のエネルギー等高線図。ポテンシャル面が多数の窪み（potential wells）から成りたっている。各窪み内の最低エネルギーの座標（構造）が基本構造（Inherent Structure）である。太線は実際のトラジェクトリーを表し、幾つかの窪みを通って行く。
化学44巻、12巻、795A'-ジ（1989）より転載

であり、 $\langle \rangle$ は 0.6 \AA より大きく変位しすべての水分子に対しての平均である。

この ratio は、すべての分子が大きく変位する時は 1 に近く、逆に少数分子のみが変化する時は大きな値を持つ。図 3 に示すようにこの Ratio は 7-9 位の所にピークを持ち、大きな変化が起こる時には、20-40 位の水分子が集団運動する事とが分かる [4]。

しかし、多くの Inherent Structure transitions は小さな変位のみからなり、図 2 に示した様な大きな集団運動はたまにしか起こらない。したがってある短い時間帯（ピコ秒～サブ

ピコ秒、 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ 秒）にある基本構造の群（例えば Q1, Q2, Q3, Q4, Q5）は結合構造がそれほど変わらないので、一つの構造グループ（図 5 の I.S.G.）とみなす事が出来る。

図 2：水の集団運動。ある基本構造から次の基本構造への遷移に伴う各原子（水素と酸素原子）の変位を実線で示したてある。点線は遷移の前の基本構造に於ける水分子の配置（各水分子の OH-bonds）を表している。左下部で 30 個位の水分子が集団的に変位している。すべての水分子の変位を (x, y) 面に射影してある。文献 4。

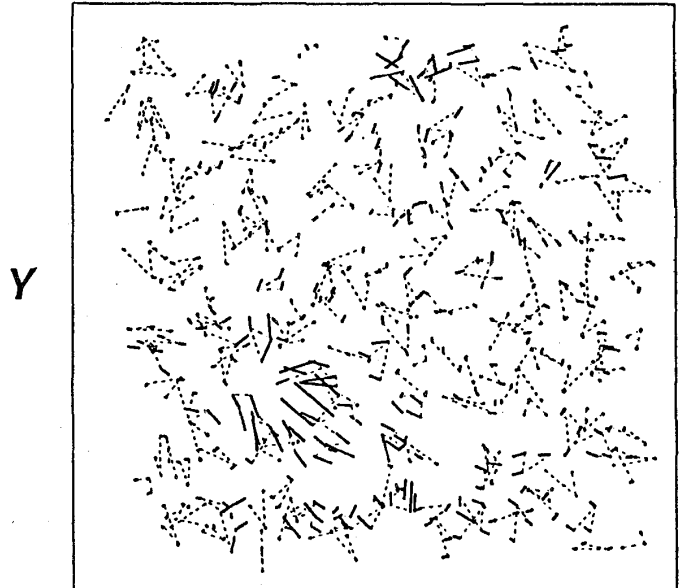
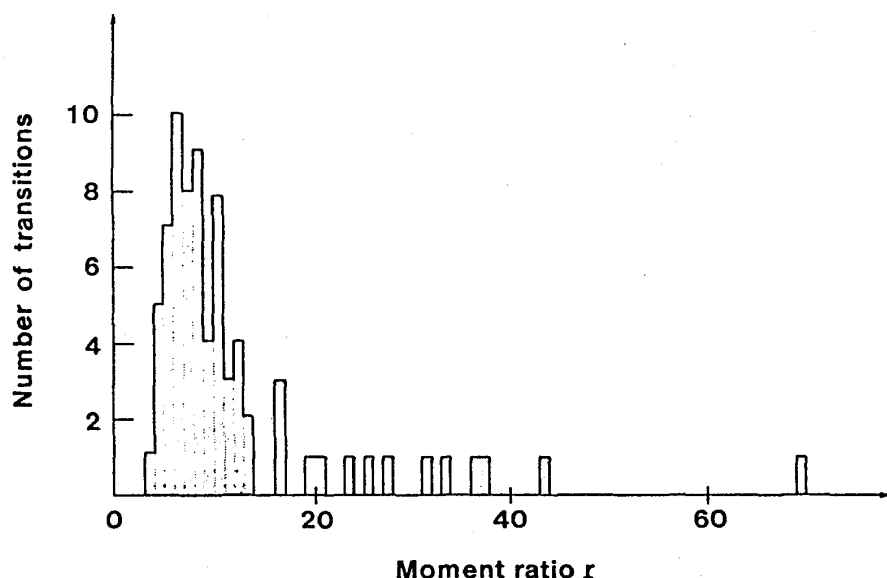


図 3：Moment-ratio の分布。98 個の基本構造間遷移に於ける moment-ratio がどの範囲にいるかの頻度をヒストグラムとして示す。横軸は moment-ratio、縦軸はその頻度を表す。文献 4 より転載。



このようにして基本構造がいくつかのグループに分けられる。グループ間の変位は大きく構造がガラリと変化する。その様子は図4に示す距離マトリックス (Distance-matrix) を見ると分かる。図では、時間 t と t' に対応する2つの Inherent Structures ($Q(t)$ と $Q(t')$) 間の距離 R

$$R(t, t')^2 = |Q(t) - Q(t')|^2$$

図4：基本構造間の距離マトリックス。トラジェクトリーに沿って10フェムト秒毎にquenchingして得られた基本構造 $Q(t)$ に対して、異なった時間 t と t' の基本構造 $Q(t)$ と $Q(t')$ 間の距離の自乗が 60 \AA^2 以下であれば丸印が付いている。文献5。

がある値以下 ($R^2 < 60 \text{ \AA}^2$) であれば丸印を付けてある。ここでは64個水分子の系を用いている。図から分かる様にこの距離マトリックスが島構造を持っており、従って多くの基本的構造はグループ化される。例えば $t=0.25-0.57$ 、ピコ秒の間の基本構造の群は互いによく似た構造を持っており、大きな構造変化が $t=0.58$ や 1.62 ピコ秒などで起きている。従って図5に示す様な間欠的運動 (ある時間内での多くの小さな変位の繰り返した後、突然大きな変位が起こり、又小さな変位の繰り返し...) が水の基本的運動である[5] (但し、深い窪みが入り込んでいるポテンシャル面の近傍のダイナミクスに対しては、島構造に属さない基本構造も多く存在している：例、 $t=1.9-2.0$ ピコ秒)。

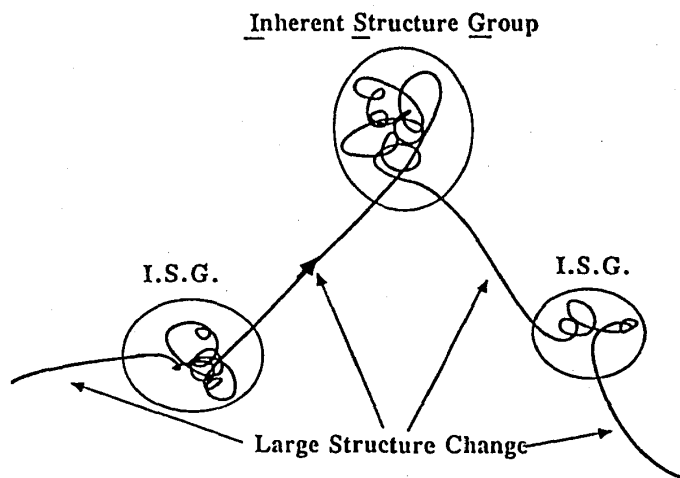
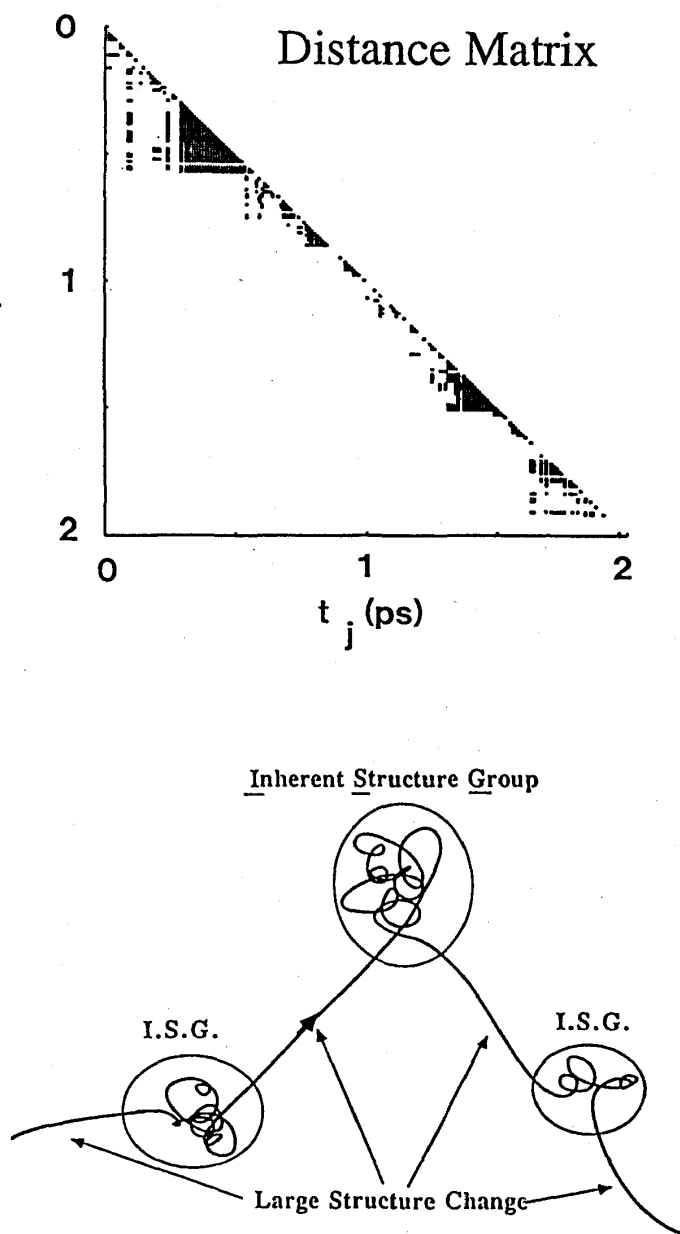


図5：水の運動形態の概念図。

遷移状態： ある基本構造のグループ間の変化は如何にして起こるのであろうか。1つのminimum(Inherent Structure) から近傍のminimumへの遷移に対して一番エネルギーの低い鞍点(遷移状態)を通るSteep-descent pass、いわゆる反応座標が定義出来る。遷移状態を決めるのには幾つかの方法があるが、大別して(1) '谷から登る方法[6]' と (2) 二点間を結ぶPassから予想していく方法[7] がある。液体の水の様な多自由度系に対して遷移状態を決定は今までほとんどされていなかったが、最近、我々は(2)の方法を用い水(64個の水分子の系)に対して[5]、またWales, Berryら[8]はMiller, Cerjanら[9]の(1)の方法を用いてアルゴン・クラスターに対して遷移状態を求めた。

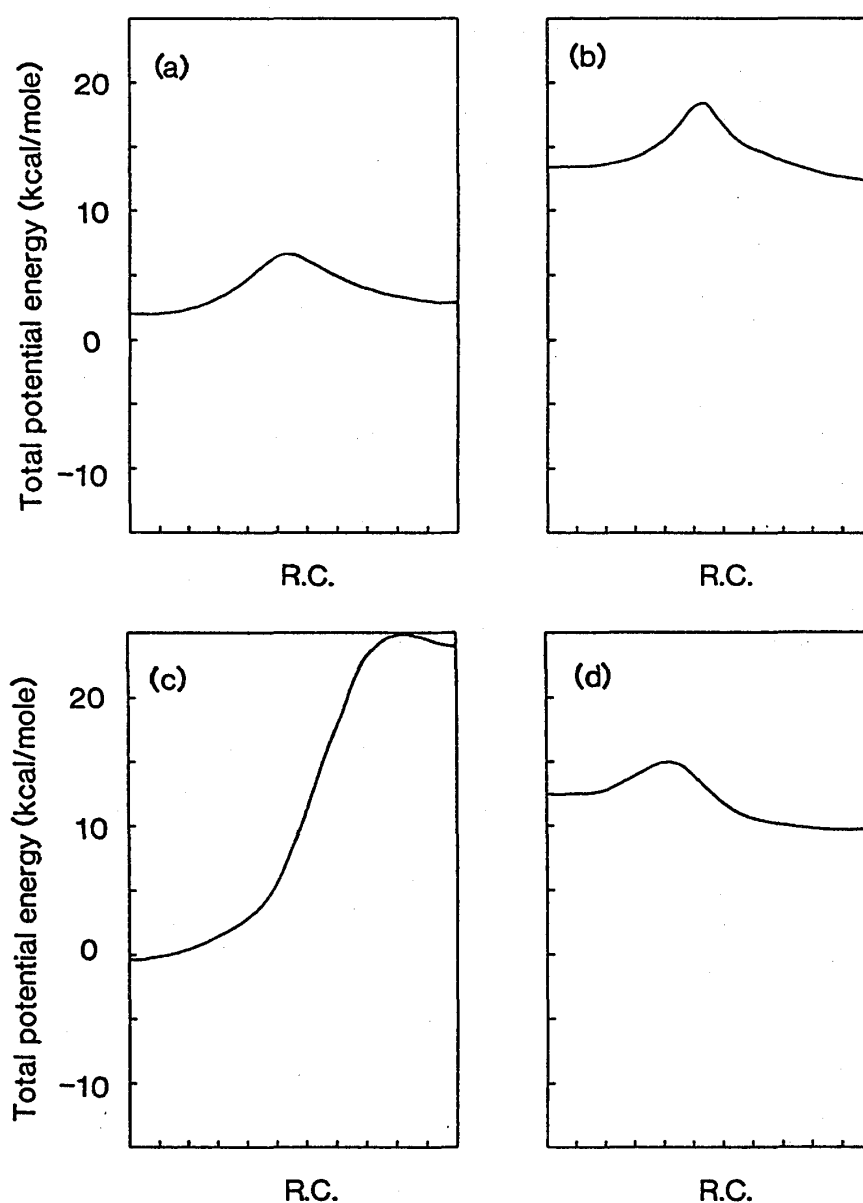


図6：ある基本構造から次の基本構造への遷移に対する反応座標(RC)に沿った全系のポテンシャル・エネルギーの変化。4つの例(a) - (d)。(c)の様な大きなenergy-barrierを伴う遷移が、偶に起る。文献5。

図6には64個の水分子の系で、適当に選んだ基本構造の対(ついでに時間順次の対)に対して決定された反応座標に沿って、全系のポテンシャル・エネルギー面の変化の様子を示してある。反応に要するエネルギー(Barrier Heights)は多くの場合1-6kcal/molの間にあり、その平均値は約3kcal/molである。この平均値を用いて遷移状態理論で確率を計算してみると、基本状態間の遷移(グループ内の遷移も含めて)は約13フェムト秒 (13×10^{-15} 秒)に1回起きている事になり、実際のトラジェクトリー計算の結果にほぼ一致する[5]。しかしこれは水の運動がActivation Processのみで成り立っていることを必ずしも意味していない。実際深いMinimaを通過する時、20kcal/molにも達するBarrier heightsが時々存在する。もしも、系がそのようなminimaに捕獲されActivationに依って他のminimumに遷移するとして計算すると非常に確率が小さくなり、実際の運動の時間スケールとまったく合わない。

また基本構造のグループ間の遷移(大きな変化)に対するBarrier Heightは一般に低く、やはり数kcal/mol以下である。即ち、水はあるグループ内でいろいろな変位を繰り返しているうちに、大きな変位を小さなエネルギーでおこし得る経路を見つけて変化していく一種の共鳴運動をしている。これは水分子間の結合の方向性のために、小さな変位は簡単に可能でも、大きな変位を起こし得る位相空間は小さいことに依っている。

各水分子の揺らぎ： 基本的結合構造の組み替えの集団運動に伴って、ある水分子が結合の切断し不安定化すると、ほかの水分子が安定化する、いわゆるシーソー型のエネルギー交換(図7)が水分子間で起こる。その結果、図8に示してあるように各水分子(i番目の水分子)のポテンシャル・エネルギー、 $U_i(t)$ 、の揺らぎの大きさは20kcal/molにも達する[10]；

Frustrationと揺らぎ

連結したシーソー

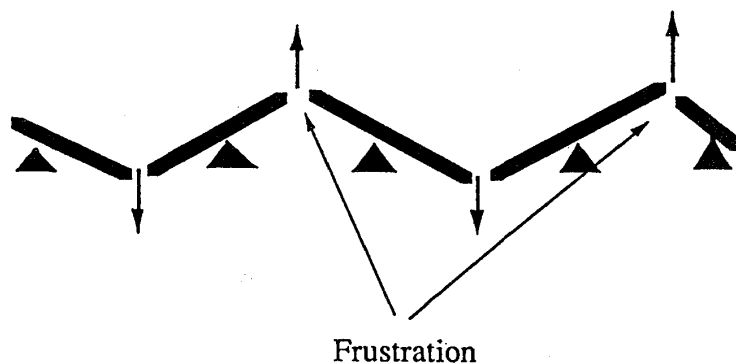


図7：シーソー型のエネルギー交換。各水分子のエネルギー(各シーソーの端の高さ)は大きく変化するが、変化に伴う、運動エネルギー(シーソーの動く速度)は小さい。また全系のポテンシャル・エネルギーは(ほぼ)一定である。

$$U_i(t) = \sum_j U_{ij}(t)$$

ここで、 $U_{ij}(t)$ は水分子 i 、 j 間の相互作用エネルギーである。ある水分子が不安定化し、 $U_i > -10.0 \text{ kcal/mol}$ になると、1分子当たり4つの水素結合の内2つの水素結合が切断した事に相当し、その水分子は容易に回転運動する。このような不安定化は各分子当たり約10ピコ秒に1回起きている。

図8：実際のトラジェクトリーに沿った、ある1つの水分子のポテンシャル・エネルギーの変化。横軸は時間(0-100ピコ秒)、縦軸はその水分子のポテンシャル・エネルギー(Kcal/mol)。水分子の速い運動(速い並進運動と、回転運動)は平均化してある。文献10。

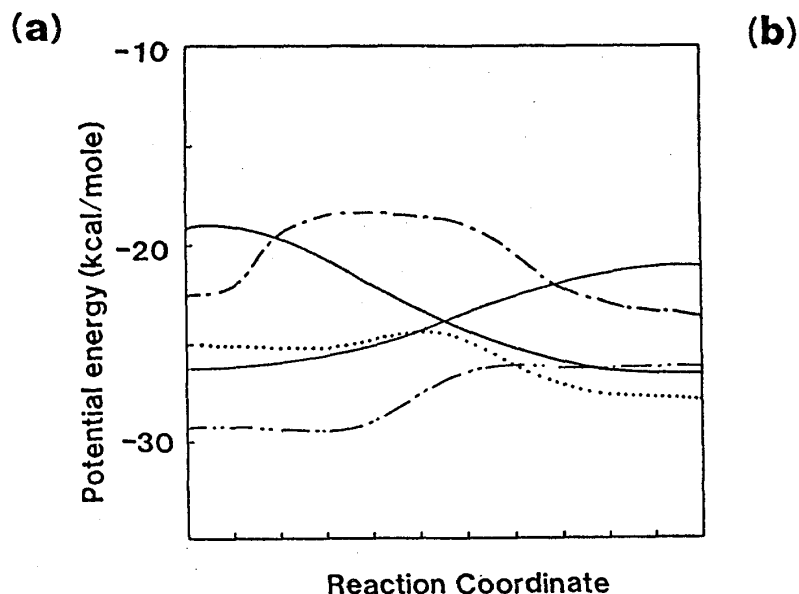
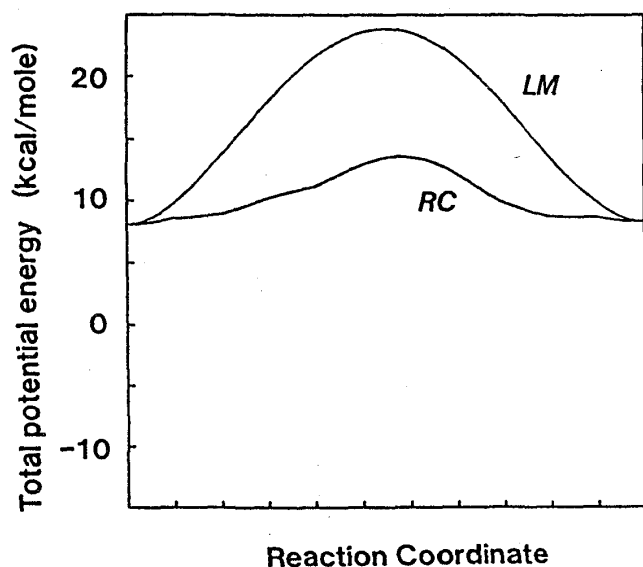
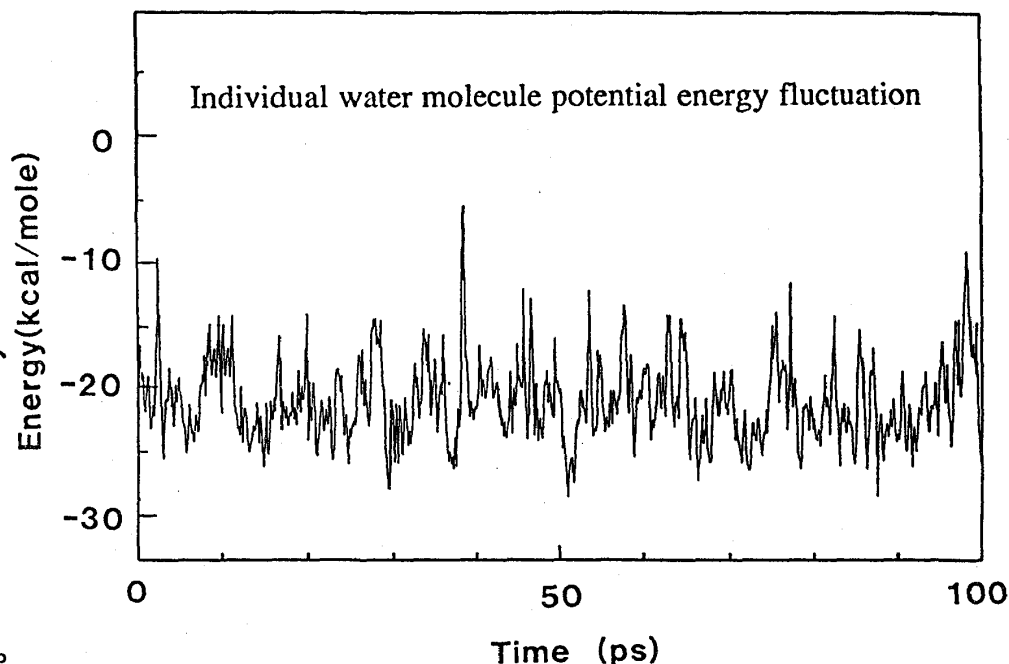


図9：ある基本構造遷移に対する反応座標に沿った (a) 全系のポテンシャル・エネルギーの変化と (b) 各水分子のポテンシャル・エネルギーの変化。横軸は反応座標、縦軸はポテンシャル・エネルギー(Kcal/mol)。(b)の幾つかの水分子のエネルギーは大きく変化しているが、(a)の全系のエネルギー(RC)は各分子のシーソー型のエネルギー交換(図7)により、それほど大きく変化していない。(a)のLMはLeast-Motionに沿った全系のポテンシャル・エネルギーを表す。文献5。

運動エネルギー及び全系のポテンシャル・エネルギーの揺らぎ（従がって熱容量）は勿論他の液体に比較して大きい、このシーソー型のエネルギー交換の為に、それほど大きくはならない。逆に言うと、水の熱容量から（各水分子の揺らぎが各々独立であるとして）予想されるよりも、実際の各水分子の揺らぎは遙かに大きい。ある $Q_i - Q_{i+1}$ の反応座標に沿って各水分子のポテンシャル・エネルギーの変化を図 9 b に示してある。実際、全ポテンシャル・エネルギー（図 9 a の RC）に比較して、各水分子のポテンシャル・エネルギーのほうが大きく変化しており、シーソー型のエネルギー交換が起きているのが分かる。

多次元性：我々は、今までトラジェクトリーに沿った基本的構造の変化を調べてきた。水の系は多自由度（216個の水分子の系で1293次元、64個の系で381次元：ここでは水分子の内部振動は入れない）である。何故ある特定のトラジェクトリーを系が選択したかを知るには、1つのMinimum (Inherent Structure)の周りに幾つぐらいMinima (Inherent Structures)が在るのか？ それらに到るEnergy-Barrier分布は？ どのモードが反応にとって重要であるか？ モードの緩和速度は？ などを調べる必要が在る。その為にここでは各基本構造での基準振動 (Normal modes) を用いる。水の基準振動は大きく分けて高周波数領域 $400-1000\text{cm}^{-1}$ の衡振と呼ばれる水素結合 {OH-O} でのOHのOに対する振動運動と、低周波数領域 $10-300\text{cm}^{-1}$ での並進的振動運動が在るが、その中間

$300-400\text{cm}^{-1}$ に空間的に局在した並進と多少の衡振の混じった振動運動が在る [5, 11]。また、最低周波数の領域にも多少局在的な振動モードが幾つか存在している（図 10 を参照）。幾つかの基本構造を出発点にして、各モードを幾つか異なるエネルギーで励起しトラジェクトリーを走らせ、

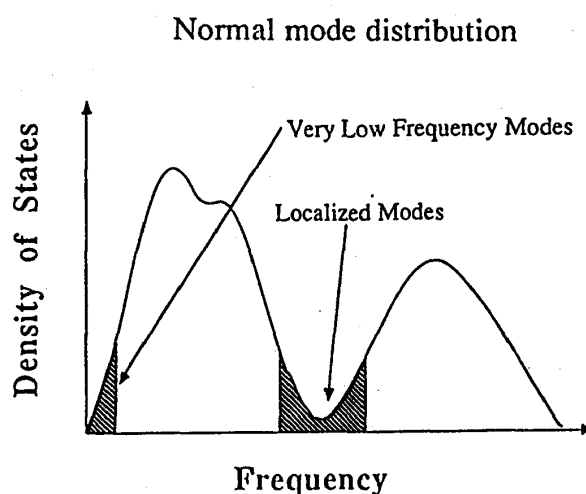


図 10：基準振動の分布。横軸は周波数。詳しくは文献 4 を参照のこと。

モードの緩和過程を解析する事にする[12]。 図11に、ある高周波数のモードを励起した場合エネルギーはその周波数に近い1個ないし2個の他のモードと交換し合いビートを打つ。多くのモード(全体の95%のモード)はこの様にそれぞれ極く少数のモードとしか混じり合わず、なかなか緩和しない、Inactive Modesである。

しかし中間的周波数に在る局在モードの励起では、図12に示すように非常に速い緩和が起こる。この時局在モードは約2倍の周波数領域に在る多くの十数個の局在モードと結合する。これは、変位(Displacement)の相関係数のスペクトル

$$R(\omega) = \int \langle \Delta r(t) \cdot \Delta r(t+\tau) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau$$

を調べると分かる。

ここで $\Delta r(t)$ は時間 t に於ける系の出発点の

Minimumからの距離ベクトルで

図11: 基準振動励起(本文参照)のトラジェクトリーに於けるエネルギー緩和過程。ある高い周波数の基準振動($i=10$: 高い周波数から数えて10番目のモード)の励起。縦軸は各基準振動のエネルギー(運動エネルギー+ポテンシャル・エネルギー)。横軸は時間(0-40ピコ秒)。Modeと描いてある軸の数字は20個のモードを単位としたモードの郡を示す、例えば"2"は2番目の郡; 21-40番目の基準振動の郡("3"は41-60番目の郡、但し"1"には $i=10$ を含まない)を示し、それに対応する曲線はこの群に属するの全モードエネルギーを表す。始めに励起された基準振動($i=10$)のエネルギーは独立に1つの曲線として時間軸とエネルギー軸の面に初期エネルギーを1.0と基準化して描いてある。W1はモード間の全Couplingエネルギーを表す。文献12。

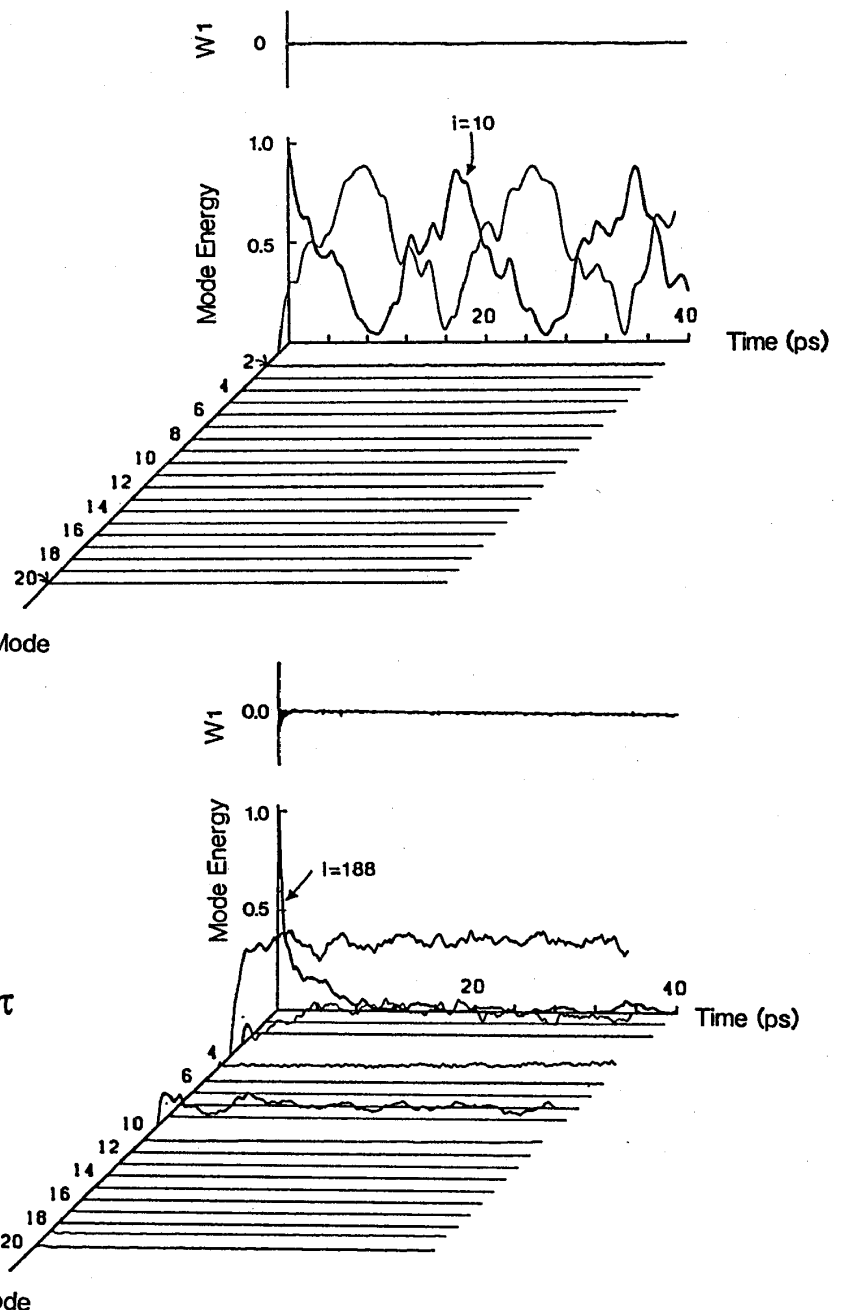


図12: 中間的周波数($i=188$)を持つ局在的基準振動の励起。図11を参照。文献12。

ある。図13のスペクトルは励起されたモードの周波数にピークを持ち、またその2倍の周波数の近傍に幾つかのピークを持っている。即ちこの緩和過程は1:2のフェルミ共鳴に依って起こっている。所で2倍の周波数の領域には非常に多くのモードが在るが、元の局在モードと原子の変位の重なりが大きなモードのみが主にエネルギーを受け取る。また初期励起エネルギーがある大きさになるとこれら局在モードの励起は、基本構造の遷移を引き起こす。

また図14に見る様に、最低周波数モードは小さな励起エネルギーでも基本構造遷移を容易に起こす。多くの場合、同じ最低周波数モードを励起しても、励起エネルギーに依って異なった基本構造へ遷移する。即ち遷移のBifurcationが在る。低い励起エネルギーでは図15に見るように非常に空間的に局在した水分子の移動を伴う遷移が起こり、高い励起エネルギーでは非局在的な拡がった変位が起こる。全体の僅か5%の局在及び最低周波数モードのみがActive Modesであり構造変化に主に係わるのだが、このBifurcationに依っての水の運動は多様性を示す。

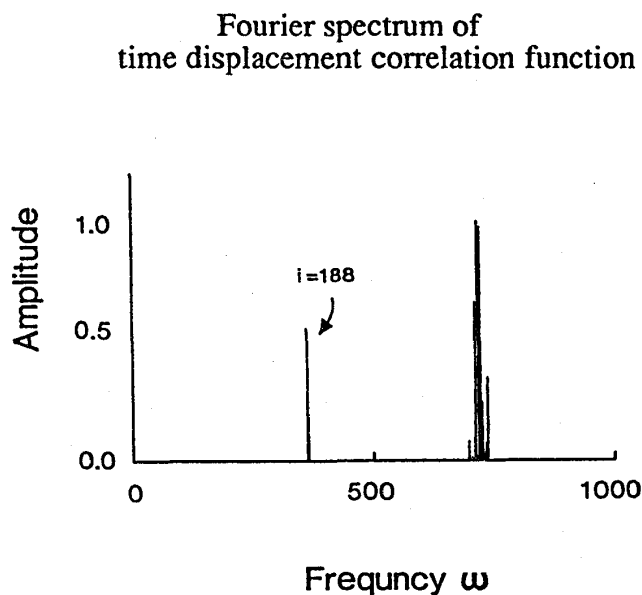


図13: 変位ベクトルの時間相関関数のフーリエ・スペクトル。一番高い周波数から数えて188番目(i=188)の基準振動の励起に対するスペクトル。文献12。

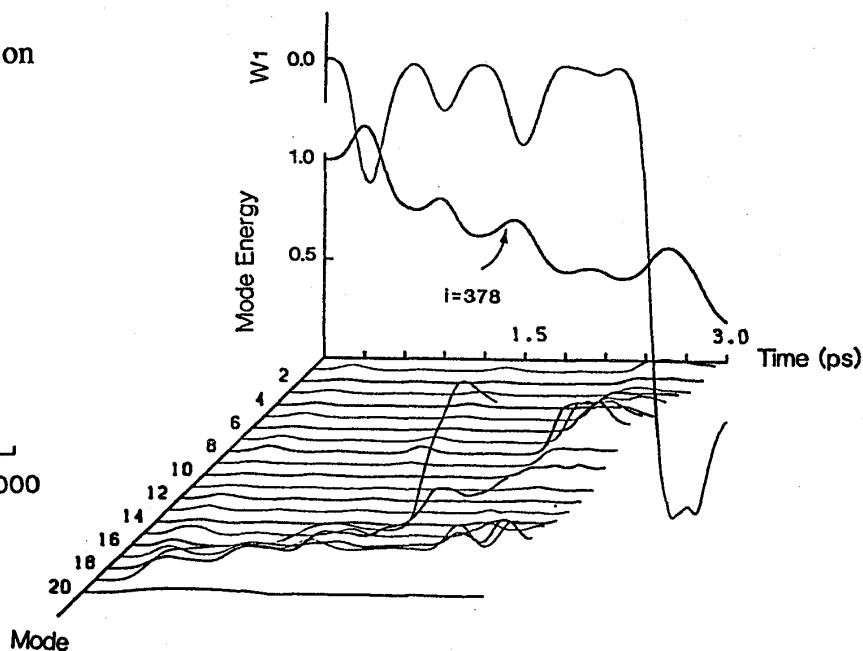


図14: 低周波数基準振動(i=378)の励起。図11を参照。時間は0-3ピコ秒。

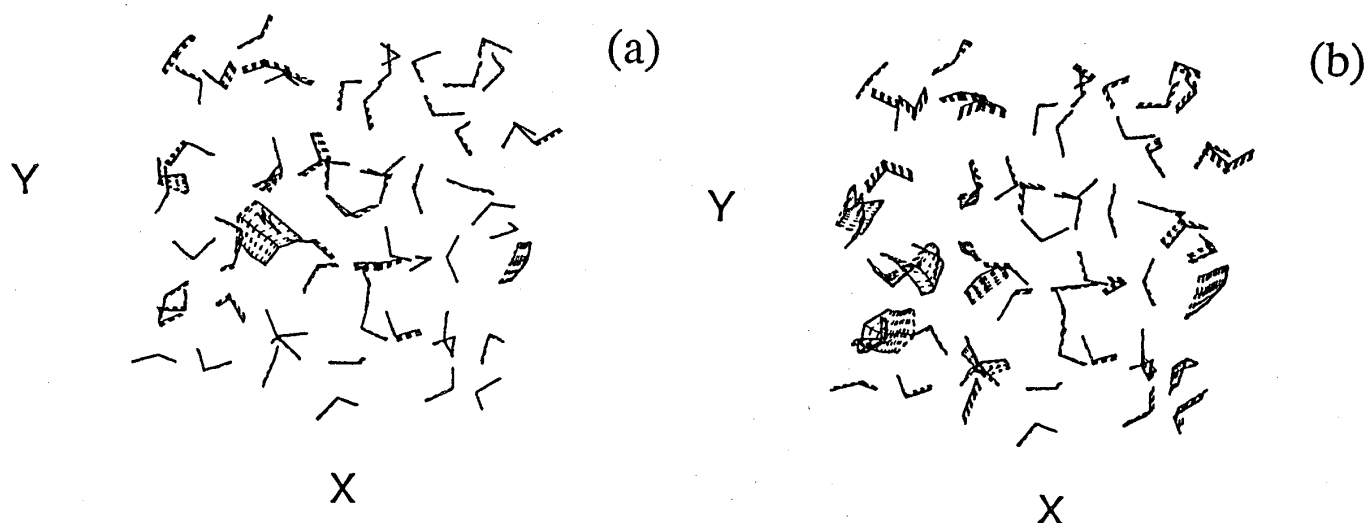


図15：ある低周波数基準振動の励起に依って引き起こされる基本構造遷移。(a) 小さな励起エネルギーで起きた局所的変位。(b) 大きな励起エネルギーで起きた非局所的変位。実線は初期(遷移前)の基本構造に於けるOH-bonds。破線は反応座標上の等間隔点に於けるOH-bondsの位置を示す。(a)では1つの水分子(図真ん中右部)のみが大きく変位している。文献12。

水の長時間揺らぎ： 各水分子の

ポテンシャル・エネルギー揺らぎ
 が大きい事を述べたが、系全体の
 ポテンシャル・エネルギーも比較
 的大きく揺らぐ。特にトラジェク
 トリーに沿った基本構造のエネル
 ギーの変化(図16)のパワー・
 スペクトルがいわゆる $1/f$ 型を
 している事が分かった。また実際
 のトラジェクトリーに沿った全系
 のポテンシャル・エネルギーは少
 し弱い $1/f$ 型をある周波数範囲
 で示す。これらに対する、3次元

の Closed-System としての Cellular
 Dynamics の解析を進めている。即ち

Inherent Structure Energy Fluctuations

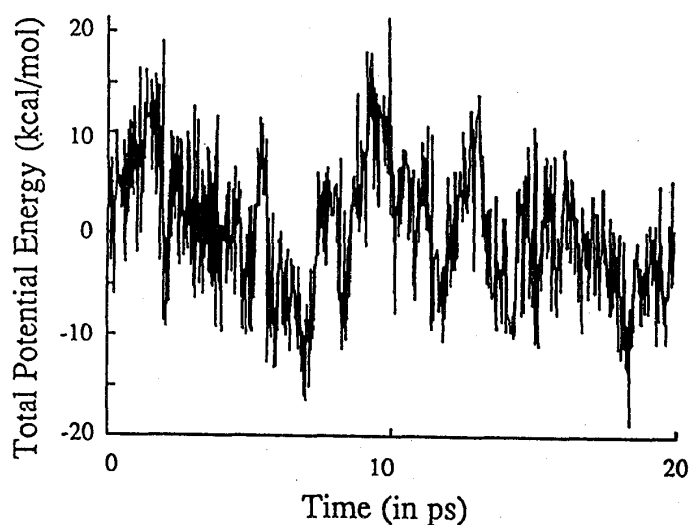


図16：トラジェクトリーに沿った基本構造の全系のポテンシャル・エネルギーの時間変化の様子。20ピコ秒のトラジェクトリーを10フェムト秒毎にquenchingして得られた基本構造の全系ポテンシャル・エネルギー(kcal/mol)。文献5を参照のこと。

水の系ではある領域にFrustrationが蓄積すると結合の破壊が起こり他の領域へFrustrationをバラ撒くと同時に一部は熱（運動）エネルギーとなって時間遅れのFrustrationとなる。このようなモデルがある条件の基（狭いパラメーターの範囲）で1/f的揺らぎを示す[13]。

化学反応に対する水の動的溶媒効果： イオンの性質を示す化学反応に対して、水分子は分極を持ち強い電子的溶媒効果を及ぼす。例えば S_N2 と呼ばれる反応では水溶媒中ではイオンの反応物と水分子の相互作用の為に反応ポテンシャル面の途中に高いエネルギーの山が出来、気相での反応に比べて反応速度が数桁以上遅くなる。動的効果に関しては、光励起分子、水和電子などの緩和や、遷移状態の山からの振動緩和過程などは水の中で非常に速い（サブ・ピコ秒程度）事が分かってきている。これらの過程はエネルギー的に1-4eV程度、温度に直すと数千～万度の励起分子（電子）の緩和であり非常に非平衡な過程である。図17には光励起されたエチレン分子の励起状態内での振動緩和過程が例として示してある。水中の緩和は実際0.05ピコ秒で起きており、アルゴン中に比べて2桁程速い[14]。

水には今述べてきたようにFrustrationsの為に多くの状態が存在し、集団的運動と共にシーソー型のエネルギー交換が起きている。比較的強い結合性を持つネットワーク構造の為、このシーソーは幾つか結結しており（図7）その1つが（励起分子との衝突に依って）動くと他の多くのシーソーも動く。即ちエネルギー散逸が集団的に起きる。このような結結したシーソー運動は多少のActivationを必要とし、平衡状態では偶にしか起きないが、励起分子に依って刺激されると急激に増加する為に速い緩和が起こる。実際、エチレン分子の周り溶媒分子の熱（運動

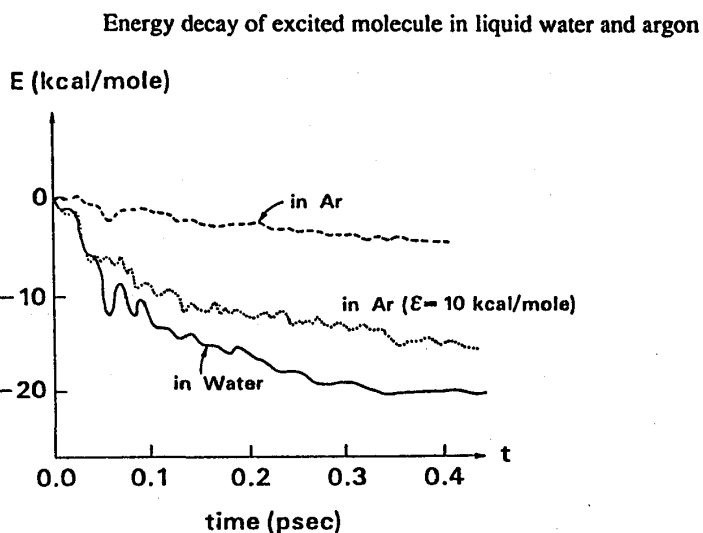


図17：光励起されたエチレン分子の溶液内エネルギー緩和過程。溶媒は水又はアルゴン液体。縦軸はエチレン分子の全エネルギー(kcal/mol)で、光励起されたフランク・コンドン状態のエネルギーをゼロ点としてある。横軸は時間(ピコ秒)。

エネルギー) 分布を調べてみると、水中ではエネルギーが移動した瞬間に散逸してしまい殆ど熱勾配を持たない。これはアルゴン中とは全く異なる。このような水中の非常に速い緩和は、水和電子過程など他の多くの分子レベル過程でも起きているのが最近分かってきた。

まとめ: 以上述べてきたように、水には分子レベルでの集団運動と大きなエネルギー揺らぎが存在する。これは水分子同士の結合の強い相関性とFrustrationsの存在に依っている。即ちその運動の特徴には、中間的長さの相関性とその表に現れて来てており、それを実際の運動から如何に抽出するかが問題となってきた。我々は水の運動に関するポテンシャル・エネルギー面の特徴をInherent structureを基に解析し、揺らぎ、集団運動、エネルギー緩和、モード間の結合の様子などを明らかにしてきた。しかし、水の運動の理解には、更に運動量を積極的に取り入れた記述が必要であり、確率過程とダイナミックスを組み合わせた運動方程式を導かなくてはならない。ここで述べた水の運動は分子過程に係わる時間スケール(サブピコ秒~ナノ秒)、空間スケール(数~数十オームストロング)に関するものであるが、もっと大きなスケールでの運動や熱力学量にもそれが反映している。

謝辞: ここに述べた水の分子レベルでの動的挙動に関する研究は主に現京都大学の田中秀樹氏、また分子科学研究所笹井理生氏、イリノイ大学Wolynes教授、分子科学客員Ramaswamy教授との共同研究によるものである。日本学術振興会の一般研究及び重点研究「溶媒の非平衡過程の分子論的アプローチ」の科学研究補助金の補助を得た。

参考文献：

- [1] 1960年代以前の研究を端的にまとめてあるのが 「水の構造と物性」、
カウズマン、アイゼンバーグ、みすず書房、1975年である。
- [2] F.H.Stillinger and T.A.Weber, Phys.Rev.25,978(1982);28,2408(1983);
J.Chem.Phys.87,2833(1983).
- [3] 水の運動に関する分子動力学 (Molecular Dynamics)の最もオリジナルな論文は
A.Rahman and F.H.Stillinger, J.Chem.Phys.55,3366(1971)である。
- [4] I.Ohmine, H.Tanaka and P.G.Wolynes, J.Chem.Phys.89,5852(1988).
- [5] H.Tanaka, and I.Ohmine, J. Chem. Phys.91,6318(1989).
- [6] K.Muller, Angew.Chem.Int.Ed.Engl.19,1(1980)
- [7] R.Elber and M.Karplus, Chem.Phys.Letters,139,375(1989)
- [8] D.J.Wales and R.S.Berry, J.Chem.Phys.92,4283(1990);
D.Wales, ibid.,91,7002(1989).
- [9] C.J.Cerjan and W. H. Miller, J.Chem.Phys.65,2800(1981).
- [10] H.Tanaka and I.Ohmine, J.Chem.Phys.87,6128(1987).
- [11] A.Pohorille, L.R.Pratt,M.A.Wilson and R.D.MacElory, J.Chem.Phys.87,
6070(1987).
- [12] I.Ohmine and H.Tanaka, J.Chem.Phys.93,8138(1990).
- [13] M.Sasai, I.Ohmine and R. Ramawamy (To be published)
- [14] I.Ohmine, J.Chem.Phys.85,3342(1986)